

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/072962 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 27/34** 1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001080
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024242 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
特願2004-024243 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 健次 (NAKAMURA, Kenji) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP). 宮下 和久 (MIYASHITA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP). 秦 博司 (HATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP). 石井 和秀 (ISHII, Kazuhide) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 政義 (SUGIYAMA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: LAYERED POLYAMIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリアミド系積層フィルム

(57) Abstract: A layered polyamide film which has a multilayer structure composed of 5 or more layers including (a) an aromatic polyamide layer, (b) an aliphatic polyamide layer, and (c) a layer of a mixture comprising an aromatic polyamide and an aliphatic polyamide in a proportion of from 5/95 to 20/80 by weight, the layer (c) being adjacent to the layer (a) and/or the layer (b), and which, when subjected to 3,000-cycle repetitions of flexing with a Gelboflex tester under the conditions of a temperature of 23°C and a relative humidity of 50%, develops not more than 5 pinholes per 497 cm². The layered polyamide film is free from interlaminar peeling between the aliphatic polyamide layer and the aromatic polyamide layer. It is excellent in properties including oxygen gas barrier properties, unsusceptibility to pinhole development upon flexing, transparency, heat resistance, and toughness.

(57) 要約:

本発明は、(a) 芳香族ポリアミド層、(b) 脂肪族ポリアミド層、及び(c) 芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとが重量比で 5 : 95 ~ 20 : 80 である混合層を含み、(c) 層が(a) 層及び/又は(b) 層に隣接する 5 層以上の積層構造を有すると共に、温度 23℃、相対湿度 50% の条件下でのゲルボーフレックステスターによる 3000 サイクル繰返し屈曲後のピンホール数が 5 個 / 497 cm² 以下であるポリアミド系積層フィルムを提供する。該ポリアミド系積層フィルムは、脂肪族ポリアミド層と芳香族ポリアミド層の層間剥離がなく、酸素ガスバリア性、耐屈曲ピンホール性、透明性、耐熱性及び強靱性などの優れた物性を示す。

WO 2005/072962 A1



(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリアミド系積層フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、酸素ガスバリア性、耐屈曲性、透明性、耐熱性及び強靱性等、或いは更に耐熱水性や他のプラスチックフィルムとの接着性にも優れ、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医療品、および薬品等の包装用に適するポリアミド系積層フィルムに関する。

背景技術

- [0002] 従来より、ポリアミド系樹脂からなるフィルムは、単独で、または、他のフィルムとの積層体として、種々の一般的な包装用途に使用されてきた。そして、これらフィルムは、それぞれに長所および欠点があり、それら目的にあった用途に使用されている。
- [0003] 例えば、脂肪族ポリアミドよりなるフィルムは、引張強度、耐屈曲性等の機械的性質においては優れているが、レトルト用途に使用された場合、レトルト中にフィルムの劣化が進行し、破袋が発生することが多かった。そこで酸化防止剤を含有する構成が提案されている(特許文献1および特許文献2)。しかしながら、酸化防止剤を全体に混合するにはコストも高く、その含有率を減少することは耐熱水性を損なうことになる。
- [0004] また、脂肪族ポリアミドよりなるフィルムは、引張り強度、耐屈曲ピンホール性等の機械的性質においては優れているが、酸素ガスバリア性においては十分なものとは云えない。そこで、この脂肪族ポリアミドフィルムの表面に塩化ビニリデン系重合体ラテックスをコートして、酸素ガスバリア性を付与した塩化ビニリデン系樹脂コートフィルムが提案され、実用化されている。ところが、上記の塩化ビニリデン系重合体樹脂コートフィルムは、熱水処理を受けると白濁してしまうため用途が極端に制限されるという欠点を有するうえ、さらに焼却処分時に、塩素を含んだ化合物が発生するため、環境汚染等の原因にもなっている。
- [0005] 他方、酸素ガスバリア性が良好なフィルムとして、キシリレンジアミンを構成単位とするものなどに代表される芳香族ポリアミドからなるフィルムが提案されている。このフィ

フィルムは、透明性、耐油性においては優れているが、耐屈曲性に劣っているために、その用途には制限がある。

[0006] そこで、上記の脂肪族ポリアミドフィルム、芳香族ポリアミドフィルム双方の利点、すなわち引張り強度、耐屈曲性及び酸素ガスバリア性に優れているという性質を併せ持つフィルムを得るために、この2種類のポリアミドを溶融共押出して、インフレーション法により積層フィルムを製造する方法(特許文献3)や、脂肪族ポリアミドを主成分とする層の間に、芳香族ポリアミドを主成分とする層を配置する層構成の積層フィルム(特許文献4)が提案されている。更には、耐屈曲性等を改良するために、ポリアミドエラストマー成分を添加するという方法が多数提案されている(特許文献5、特許文献6および特許文献7)。

[0007] 上記の積層フィルムは、脂肪族ポリアミドよりなる層の寄与により耐屈曲性や強靱性が向上し、また、芳香族ポリアミドよりなる層の寄与により酸素ガスバリア性が向上する傾向にはあるものの、耐屈曲性と酸素ガスバリア性、さらに使用中に層間剥離が発生しない十分な層間接着強度を同時に満足できるレベルを示すものではない。また、製造工程で発生するスクラップを再生使用する場合、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドが混合され、それぞれもとの原料の酸素バリア性、耐屈曲性等を損ない、本来の機能が発揮できない積層フィルムになることがある。

すなわち、酸素ガスバリア性と耐屈曲性、強靱性を両立するのであれば、両外層に脂肪族ポリアミドのみを配置し、中間層に芳香族ポリアミドを配することで目的は達成されるが、芳香族ポリアミド層と脂肪族ポリアミド層の境界で剥離し易く、袋として使用中に破袋し易いという欠点がある。そこで、脂肪族ポリアミドに芳香族ポリアミドあるいは、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドが混合されたスクラップを混合することで、層間接着強度は向上するが、一方で耐屈曲ピンホール性が大幅に低下してしまう。

[0008] 上記の特許文献3および特許文献4の積層フィルムは、耐熱性があり、温度100℃程度の熱水中に包装物を入れて処理するレトルト食品用の包装に使用されている。しかしながら、このような積層フィルムは、酸素を含む空気と温度120℃を越える高温の蒸気との雰囲気下における高レトルト処理においては、酸化により劣化し、フィルム自体の強度低下による製品の破袋が生じるという問題がある。この現象は、レトルト時

に釜中に存在する空気中の酸素と水蒸気の混合気体が、ポリアミドを酸化し、劣化させるのである。通常、レトルト処理作業においては、製品の破袋を防ぐために、コンプレッサーにより加圧を行っており、この時に槽内に空気が導入されるので酸化劣化の原因となる。

すなわち、芳香族ポリアミドを原料としたフィルムは、脂肪族ポリアミドに比較して酸化による劣化に強いことが知られているが、脂肪族ポリアミドや、脂肪族ポリアミドと混合したフィルムの場合、または脂肪族ポリアミドフィルムとの積層フィルムとした場合には、脂肪族ポリアミドの部分が、空気を含んだ高温の蒸気に晒されると酸化により劣化することにより製品の破袋が生じる。

[0009] 特許文献1:特許第2917401号公報

特許文献2:特開2003-313321号公報

特許文献3:特開昭57-51427号公報

特許文献4:特開昭56-155762号公報

特許文献5:特開平6-255054号公報

特許文献6:特開平8-224844号公報

特許文献7:特開平11-254615号公報

発明の開示

[0010] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、脂肪族ポリアミド層と芳香族ポリアミド層の層間剥離がなく、酸素ガスバリア性、耐屈曲性、透明性、耐熱性及び強靱性等、或いは更に耐熱水性や他のプラスチックフィルムとの接着性にも優れたポリアミド系積層フィルムを提供することにある。

[0011] 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドとの特定組成の混合物からなる接着層を脂肪族ポリアミド層及び／又は芳香族ポリアミド層に隣接させた5層以上の積層構造とすることによりガスバリア性、耐屈曲性、及び積層フィルムの層間剥離強度がバランスし、優れた物性を有するポリアミド系積層フィルムが得られること、更にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミド系樹脂層を少なくともいずれかの層に形成し、該酸化防止剤を含む層の厚みを特定の範囲とすることにより、優れた耐熱水性および他のプラスチック

フィルムとの接着性を有するポリアミド系積層フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

[0012] 即ち、本発明は以下のポリアミド系積層フィルムを提供するものである。

(1)、(a)芳香族ポリアミド層、(b)脂肪族ポリアミド層、及び(c)芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとが重量比で5:95〜20:80である混合層を含み、(c)層が(a)層及び／又は(b)層に隣接する5層以上の積層構造を有すると共に、温度23℃、相対湿度50%の条件下でのゲルボーフレックステスターによる3000サイクル繰返し屈曲後のピンホール数が5個／497cm²以下であることを特徴とするポリアミド系積層フィルム。

(2)、(b)層／(c)層／(a)層の順に積層された層構造を含む(1)のポリアミド系積層フィルム。

(3)、(b)層／(c)層／(a)層／(c)層／(b)層の順に積層された層構造を含む(2)のポリアミド系積層フィルム。

(4)、組成の異なる2層以上の(c)層を有する(1)〜(3)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

[0013] (5)、前記(a)層が、耐屈曲ピンホール性改良材を0.1〜10重量%含有する(1)〜(4)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

(6)、更に(c)層および／または(b)層が、耐屈曲ピンホール性改良材を0.1〜10重量%含有する(5)のポリアミド系積層フィルム。

(7)、少なくとも一軸方向に2〜8倍の延伸倍率で延伸されたものである(1)〜(6)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

(8)、縦横二軸方向に、それぞれ2.5〜5倍の延伸倍率で延伸されたものである(7)のポリアミド系積層フィルム。

(9)、(a)層が、脂肪族ポリアミドを0〜5重量%含有する芳香族ポリアミド層である(1)〜(8)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

(10)、(b)層が芳香族ポリアミドを0〜5重量%含有する脂肪族ポリアミド層である(1)〜(9)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

[0014] (11)、少なくともいずれかの層が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.01〜0.5重量%含有するポリアミド系樹脂層であって、前記ポリアミド系樹脂層の厚みが全

体厚みの10%以上80%未満である(1)〜(10)のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。

(12)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼンおよびペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群より選択された少なくとも1種の化合物である(11)のポリアミド系積層フィルム。

(13)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミド系樹脂層が、ナイロン-6および／またはナイロン-66である(11)または(12)のポリアミド系積層フィルム。

(14)、(a)層、(b)層および(c)層以外に、(d)エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層を有する層構成である(1)〜(13)のいずれかのポリアミド系積層フィルム。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のポリアミド系積層フィルムの主要な原料は、(a)〜(c)層における芳香族ポリアミド(A)、脂肪族ポリアミド(B)であり、更に必要に応じて耐屈曲ピンホール性改良材(C)および、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)が用いられる。また、必要に応じて設けられる(d)層の原料であるエチレン酢酸ビニル共重合体けん化物(E)がある。

[0016] (A)芳香族ポリアミド

本発明における芳香族ポリアミド(A)は芳香族環を有するポリアミドであって、特に制限されないが、キシリレンジアミンと炭素数が6〜12の α , ω 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有するものが好適に用いられる。芳香族ポリアミドに該ポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有させることにより高いガスバリア性が得られる。

[0017] 上記のキシリレンジアミンと炭素数が6〜12の α , ω 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成成分の具体例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレン

ピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンデカナミドのような単独重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアゼラミド共重合体およびメタキシリレン／パラキシリレンセバカミド共重合体のような共重合体が挙げられる。

[0018] 上記以外のポリアミド構成成分としては、ジアミン類とジカルボン酸類とのナイロン塩および ϵ -カプロラクタムのようなラクタム類の開環重合物、 ϵ -アミノカルボン酸のような ω -アミノカルボン酸類の自己重縮合物等が挙げられる。ナイロン塩の成分としてのジアミン類の具体例には、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンビスプロピルアミン、ネオペンチルグリコールビスプロピルアミンのような異節環または異原子含有ジアミン等があり、また、ジカルボン酸類の具体例には、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のような環状脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

[0019] 芳香族ポリアミドの具体例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンデカナミド、ポリヘキサメチレンテレフタラミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミドのような単独重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンセバカミド共重合体、ポリヘキサメチレンテレフタラミド／イソフタラミド共重合体、のような共重合体が挙げられる。

[0020] (B) 脂肪族ポリアミド

本発明における脂肪族ポリアミド(B)は、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の自己重縮合物、ジカルボン酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられる。

例えば、脂肪族ポリアミドが ϵ -カプロラクタムを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、脂肪族ジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とのナイロン塩が挙げられ、また、ヘキサメチレンアジパミドを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、共重合可能な化合物としては ϵ -カプロラクタム等のラクタム類が挙げられる。

該ナイロン塩を構成する脂肪族ジアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸類の具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、コルク酸、グルタル酸、アゼライン酸、 β -メチルアジピン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸、ピメリン酸等が挙げられる。

これらの脂肪族ポリアミドの中では、ナイロン-6と称される ϵ -カプロラクタムの単体重合体、またはナイロン-66と称されるポリヘキサメチレンアジパミドが、安価に入手でき、かつ、二軸延伸操作を円滑に遂行し得るので好ましい。

[0021] (C)耐屈曲ピンホール性改良材

本発明のポリアミド系積層フィルムでは耐屈曲ピンホール性改良材(C)を添加することで、さらに耐屈曲ピンホール性を向上することができる。

耐屈曲ピンホール性改良材としては、ポリオレフィン類、ポリアミドエラストマー類、ポリエステルエラストマー類などが挙げられる。

上記のポリオレフィン類は、主鎖中にポリエチレン単位、ポリプロピレン単位を50重量%以上含むものであり、無水マレイン酸等でグラフト変性していてもよい。ポリエチレン単位、ポリプロピレン単位以外の構成単位としては、酢酸ビニル、あるいはこの部分けん化物、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、あるいはこれらの部分金属中和物(アイオノマー類)、ブテン等の1-アルケン類、アルカジエン類、スチレンなどが挙げられる。これらの構成単位を複数含んでも構わない。

[0022] また、ポリアミドエラストマー類は、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド等のポリアミド系ブロック共重合体に属するものであり、アミド成分としてはナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-12等例示され、エーテル成分としては、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ-1, 2-プロピレングリコール等が例示されるが、好ましくはポリテトラメチレングリコールとポリラウリルラクタム(ナイロン-12)を主成分とする共重合体である。また、任意成分としてドデカンジカルボン酸、アジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸を少量用いたものであってもよい。

ポリエステルエラストマー類としては、例えばポリブチレンテレフタレートとポリテトラメチレングリコールを組み合わせたポリエーテル・エステルエラストマーや、ポリブチレンテレフタレートとポリカプロラク톤を組み合わせたポリエステル・エステルエラストマーなどが挙げられる。

以上の耐屈曲ピンホール性改良材は単独でも2種類以上を混合して使用してもよい。

[0023] (D)ヒンダードフェノール系酸化防止剤

本発明において、少なくともいずれかのポリアミド層にヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を含有させることにより、優れた耐熱水性や他のプラスチックフィルムとの接着性が得られ、レトルト食品用などに好適に用いられる。

本発明におけるヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)は、通常公知のポリアミド系樹脂に好適に使用できるものである。具体的には、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジ-フォスフォナイト、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート等が挙げられる。

[0024] これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤の中で、特に、本発明の積層フィルムを食品包装用途に使用する場合には、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼンおよびペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群より選択された少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0025] (ポリアミド積層フィルム)

本発明のポリアミド積層フィルムの(a)層は、主に芳香族ポリアミド(A)よりなる層で

あり、例えば製造工程で発生するスクラップなどを利用する場合に、脂肪族ポリアミドを0ー5重量%含まれていても良い。また(a)層には耐屈曲性を向上させるために、上記の耐屈曲ピンホール性改良材を0.1ー10重量%、好ましくは1ー5重量%含有させることが望ましい。

また、ポリアミド積層フィルムの(b)層は、主に脂肪族ポリアミドよりなる層であり、芳香族ポリアミドが0ー5重量%含まれていても良い。耐屈曲ピンホール性改良材は主に(a)層に用いられるが、更に耐屈曲性を向上させるために、(b)層にも前記(a)層と同様に含有させても良い。

[0026] 本発明のポリアミド積層フィルムは、更に芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドの混合物よりなる(c)層を含む積層構造を有するものである。

上記の混合物は、芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの均質な混合組成物である。この混合組成物は、原料芳香族ポリアミドと原料脂肪族ポリアミドとを混合したものであってもよいし、また、本発明のポリアミド系積層フィルムを製造する際に規格外フィルムや切断端材(耳トリム)として発生する原料ポリアミド混合物、或いはこの発生する原料ポリアミド混合物に原料ポリアミドを加えて調製したものであってもよい。

(c)層の組成(混合割合)は芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとが重量比で5:95ー20:80、好ましくは10:90ー15:85の範囲になるように選ばれる。この(c)層は上記の(a)層および／または(b)層に隣接して積層され、このような組成比の混合層を設けることにより、(a)層や(b)層との接着強度が改良され、耐屈曲性や強靱性などに優れた積層フィルムとなる。

なお、このポリアミド系積層フィルムでは、該(c)層は芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)の組成が異なる2層以上から構成されるものであっても良い。(c)層が組成の異なる2層以上から構成される場合、各(c)層は隣接して設けてもよく、(a)層または(b)層を介して設けてもよい。組成の異なる(c)層を2層以上隣接して設ける場合、それらは一体的に一つの(c)層とみなすことができる。

[0027] 本発明のポリアミド系積層フィルムの製造に用いられる原料の芳香族ポリアミド(A)、脂肪族ポリアミド(B)および(A)と(B)の混合組成物は、いずれも吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると原料を熱溶融し押出す際に、水蒸気やオリゴマーが発生

しフィルム化を阻害するので、事前に乾燥して水分含有率を0.1重量%以下とするのが好ましい。なお、これらの原料ポリアミド、ポリアミド混合組成物にはポリアミド系積層フィルムを製造する際に、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、安定剤、染料、顔料、無機質微粒子等の各種添加剤を、フィルムの性質に影響を与えない範囲で添加することができる。

[0028] 以上のような層構成を有する本発明の積層フィルムは、芳香族ポリアミド(A)を主とする(a)層、脂肪族ポリアミド(B)を主とする(b)層、及び芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)の混合物よりなる(c)層を含む少なくとも5層の積層構造を有する。

耐屈曲ピンホール性改良材(C)を、前記(a)層、或いは更に(b)層および／または(c)層に0.1〜10重量%含有することで、さらに耐屈曲ピンホール性が向上する。各ポリアミド層に含まれる耐屈曲ピンホール性改良材の含有率が、10重量%を超えると耐屈曲性の改良効果が飽和に近づくうえ、フィルムとした際の透明性が低下する傾向があるので好ましくない。

[0029] 所定量の耐屈曲ピンホール性改良材(C)を含有する(a)層および(b)層は、芳香族ポリアミド(A)又は脂肪族ポリアミド(B)と耐屈曲ピンホール性改良材(C)とを所定の割合でドライブレンドしたもの、ドライブレンド物を押出機で熔融した後ペレット化したもののいずれであってもよい。また、(c)層に用いられる耐屈曲ピンホール性改良材を含有する混合組成物も、同様にして調製することができる。

[0030] レトルト食品用などで、優れた耐熱水性および他のプラスチックフィルムとの接着性が要求される場合には、少なくともいずれかの層を、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を0.01〜0.5重量%含有するポリアミド系樹脂層とし、該層の厚みを積層フィルム全体厚みの10〜80%とすることが好ましい。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)は最外層のポリアミド系樹脂層に含有させることが好ましく、このようなポリアミド系積層フィルムは、侵入する酸素のほとんどを最外層で捕捉するので、最外層以外を構成する樹脂層にはヒンダードフェノール系酸化防止剤を通常含有する必要はないが、さらに酸素バリア性を強化するために他の層にも該酸化防止剤を含ませることもできる。

[0031] 少なくともいずれかの層においてヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量を0.

0.1〜0.5重量%とすることにより、耐熱水性処理した積層フィルムが酸化により劣化して破断することや、該酸化防止剤が層の表面にブリードアウトし、印刷インキや接着剤の乗りが悪くなるおそれなくなる。このようなポリアミド系積層フィルムは、一般的に他のプラスチックフィルム（例えば、シーラントフィルム）と接着剤を介して積層して使用するが、この場合に酸化防止剤がブリードアウトするとこれらの界面で層間剥離が起こるので好ましくない。該酸化防止剤の含有量の好ましい範囲としては、0.03〜0.2重量%である。

また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を含有するポリアミド系樹脂層の厚みを積層フィルム全体厚みの10〜80%とすることにより、耐熱水性処理した積層フィルムが酸化により劣化して破断することがなく、コスト上も有利である。

所定量のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミドを調製する方法としては、ポリアミドの重合開始時、重合中または重合後に該酸化防止剤を添加する方法、それぞれを所定の割合でドライブレンドする方法のいずれであってもよい。

本発明においては、外層にナイロン-6及び／又はナイロン-66を含む場合、該外層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させると、前記効果が顕著に発揮される。

[0032] 本発明の積層フィルムは、芳香族ポリアミド(A)を主とする(a)層、脂肪族ポリアミド(B)を主とする(b)層、及び芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)の混合物よりなる(c)層から構成されるが、その代表的な層構成を以下に例示する。但し本発明の積層フィルムは、これら例示されたものに限定されるものではない。

(1)、5層構成の例

(b)／(c)／(a)／(c)／(b)、

(b)／(c)／(a)／(c)／(a)、

(c)／(b)／(c)／(a)／(c)、

(b)／(c)／(a)／(c)／(c)

(2)、6層構成の例

(b)／(c)／(a)／(c)／(c)／(b)、

(b)／(c)／(a)／(c)／(b)／(b)、

(3)、7層構成の例

(b)／(c)／(c)／(a)／(c)／(c)／(b)、

(b)／(b)／(c)／(a)／(c)／(b)／(b)、

(c)／(b)／(c)／(a)／(c)／(b)／(c)、

(b)／(c)／(a)／(c)／(a)／(c)／(b)

[0033] ここで、各層の厚み比率は(a)層の合計を全体の8～40%、(b)層の合計を全体の5～70%、(c)層の合計を全体の3～40%とすることが望ましい。

なお、本発明のポリアミド系積層フィルムは、上記の(a)～(c)層の外に、必要に応じて更に(d)；エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)層を設けることができる。

[0034] (ポリアミド系積層フィルムの製造方法)

本発明のポリアミド系積層フィルムは、従来公知の一般的な方法により製造することができる。まず、芳香族ポリアミド(A)、脂肪族ポリアミド(B)等を原料として用いて、実質的に無定型で配向していない積層フィルム(以下「積層未延伸フィルム」という)を、通常、共押出法で製造するのがよい。この積層未延伸フィルムの製造は、例えば、上記原料を2～5台の押出機により溶融し、フラットダイ、または環状ダイから押出した後、急冷することによりフラット状、または環状の積層未延伸フィルムとする共押出法を採用するのがよい。

[0035] 次に、上記の積層未延伸フィルムを、フィルムの流れ方向(縦方向)、およびこれと直角な方向(横方向)で、少なくとも一方向に通常2～8倍、好ましくは縦横二軸方向に各々2.5～5倍の範囲で延伸する。縦方向および横方向の二軸延伸方向の延伸倍率が、各々2.5倍より小さい時は、延伸の効果が少なく、フィルムの強度が劣り、また二軸延伸方向の延伸倍率が各々5倍より大きい時は、延伸時に積層フィルムが裂けたり破断したりしやすいので延伸倍率の上限は上記の範囲内とするのがよい。

[0036] 二軸延伸の方法は、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等、本発明の趣旨を越えない限り従来公知の延伸方法が採用できる。例えば、テンター式逐次二軸延伸方法の場合には、積層未延伸フィルムを50～110℃の温度範囲に加熱し、ロール式縦延伸機によって縦方向に2.5～5

倍に延伸し、続いてテンター式横延伸機によって60〜140℃の温度範囲内で横方向に2.5〜5倍に延伸することにより製造することができる。また、テンター式同時二軸延伸やチューブラー式同時二軸延伸方法の場合は、例えば、60〜130℃の温度範囲において、縦横同時に各軸方向に2.5〜5倍に延伸することにより製造することができる。

[0037] 上記方法により延伸された積層二軸延伸フィルムは、引き続き熱処理をする。熱処理をすることにより常温における寸法安定性を付与することができる。この場合の熱処理温度は、110℃を下限として各ポリアミドの融点より5℃低い温度を上限とする範囲を選択するのがよく、これにより常温寸法安定性のよい、任意の熱収縮率を持った延伸フィルムを得ることができる。熱処理操作により、十分に熱固定された積層二軸延伸フィルムは、常法により冷却し巻きとることができる。

[0038] 本発明のポリアミド系積層フィルムは、上記方法によって製造することができるが、本発明の目的を考慮すると次のような物性、すなわち、温度23℃、相対湿度50%の条件下における酸素透過度が $15\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot 24\text{Hr}\cdot \text{atm}$ 以下であり、温度23℃、相対湿度50%の条件下でのゲルボーフレックステスターによる3000サイクル繰返し屈曲後のピンホール数が5個/ $496\text{cm}^2 (=77\text{inch}^2)$ 以下で、かつヘイズが10%以下、層間剥離強度が150g/15mm以上等のレベルであることが好ましい。

[0039] 本発明のポリアミド系積層フィルムの全体の厚さは、通常10〜40 μm が好ましい。全体の厚さが、10 μm 未満のものは、酸素ガスバリア性と耐屈曲ピンホール性のバランスに乏しく、耐摩耗性も不十分となり包装用途として満足なフィルムは得られ難い。また、40 μm を越えるものは、フィルムが硬くなり、更に、シーラント層を張り合わせる場合には、フィルム全体が非常に厚くなり軟包装用途には適さなくなる。また、本発明のポリアミド系積層フィルムは、シーラント層を張り合わせ、さらなる加工に供することができる。このフィルムに、塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物系樹脂等のコーティング層を設けることにより、ガスバリア性を一層向上させた、耐屈曲ピンホール性の優れたフィルムが得られる。また、各種単層若しくは積層フィルムと、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押出しラミネート法等により積層することにより得られる積層体は耐屈曲ピンホール性の優

れたものとなる。

[0040] 本発明において、少なくともいずれかの層にヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を含有させる場合には、例えば、まず芳香族ポリアミド、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有した脂肪族ポリアミド、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有した脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドとの混合物よりなる3種の原料を、共押出法により実質的に無定型で配向していない未延伸積層フィルムを製造する。この際、必要に応じて3種のそれぞれの各層間に接着層として、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂等の層を設けてもよい。

[0041] このように少なくともいずれかの層にヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を含有させることにより125℃程度の酸素と水蒸気との雰囲気下での過酷な条件での熱水処理においても、フィルム物性の劣化が起こらないものとすることができる。

なお、積層フィルムを製造する際には、規格外フィルムや切断端材(耳トリム)が発生するが、本発明の少なくともいずれかの層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させた積層フィルムでは、スクラップを再生使用しても酸素バリア性、耐屈曲性等を維持できるので、これらをリサイクル使用することにより、経済性や資源の有効活用ことができる。

また、本発明のポリアミド系積層フィルムは、他のプラスチックフィルム、例えばポリエチレン、鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の延伸もしくは未延伸のフィルムとの積層フィルム、またはこれらに紙等を積層して各種包装用途に使用することができる。

実施例

[0042] 以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の例に限定されるものではない。

なお、最外層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させた場合を参考例として示す。

各層には次の記号を用いる。

(a) 芳香族ポリアミド層、

(b) 脂肪族ポリアミド層、

(b') ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させた脂肪族ポリアミド層

(c) 芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの混合層

また、以下の例において、得られたフィルムの評価は次の方法によって行った。

[0043] 1) 酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr} \cdot \text{atm}$)

モダンコントロール社製の「OXY-TRAN100型酸素透過度測定装置」を使用し、温度23℃、相対湿度50%の条件下で測定した。

なお、最外層のポリアミド層にヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)を含有させた場合には、同様の測定装置を使用し、温度25℃、相対湿度65%の条件下で測定した。

[0044] 2) 耐屈曲ピンホール性 (ピンホール数/ $496\text{cm}^2 (=77\text{inch}^2)$)

20.3cm×27.9cmの大きさに切断したフィルムを、温度23℃、相対湿度50%の条件下に、24時間以上放置してコンディショニングし、ゲルボーフレックステスター(理学工業社製、「No.901型」(MIL-B-131Cの規格に準拠))を使用して、次のように屈曲テストを繰り返し、ピンホール数を計測した。

上記長方形テストフィルムを長さ20.3cmの円筒状にし、当該巻架した円筒状フィルム的一端を上記テスターの円盤状固定ヘッドの外周に、他端を上記テスター円盤状可動ヘッドの外周にそれぞれ固定し、上記可動ヘッドを上記固定ヘッドの方向に、平行に対向した両ヘッド(固定ヘッドと可動ヘッドとは17.8cm隔てて対向している。)の軸に沿って8.9cm接近させる間に440°回転させ、続いて回転させることなしに6.4cm直進させ、その後、これらの動作を逆に行わせ、上記可動ヘッドを最初の位置に戻すまでの行程を1サイクルとする屈曲テストを、1分あたり40サイクルの速度で、連続して3000サイクル行った後に、テストしたフィルムの固定ヘッド、可動ヘッドの外周に固定した部分を除いた17.8cm×27.9cm ($7\text{inch} \times 11\text{inch} = 77\text{inch}^2 = 496\text{cm}^2$) 内の部分に生じたピンホール数を、ピンホールテスター(サンヨー電子研究所製、TRD型)により1KVの電圧を印加して、計測した。

[0045] 3) 層間剥離強度

引張試験機[(株)島津製作所製、オートグラフAG-5]にて測定した。測定条件は、評価用サンプル15mm幅のものを使用し、T型剥離、剥離速度20mm/分で実施

した。

[0046] 4) レトルト処理前の破断強度 >

下記の各参考例又は参考比較例に記載の方法によって得られたポリアミド系二軸延伸積層フィルム(以下、「積層フィルム」という。)から幅方向に長さ50mm、幅15mmの試験片を作製した。この試験片について(株)島津製作所製の「引張試験機オートグラフDSS-100」を使用し、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、引張速度50mm/分で積層フィルムの横延伸方向への引張試験を行い、フィルムが破断した時点での引張強度を測定した。

[0047] 5) レトルト処理後の破断強度保持率(%)

(1) 熱水処理(レトルト処理)

下記の各参考例又は参考比較例に記載の方法によって得られた積層フィルムから一辺の長さ200mmの正形状の試料フィルムを切り出し、この試料フィルムの全周を、一辺の長さ100mmの正形状の開口部を有し、全周にシリコンゴム製のパッキング材を備えた型枠で固定した。この試料フィルムを、加圧式レトルト槽(平山製作所製、「超加速寿命試験装置PL-30AeRIII」)の底に、予め、逆さにした籠を置き、その上に試料フィルムが水没しない程度に水を入れ、蓋をした後、空気を残留させたまままで120℃(ゲージ圧0.118MPa(1.2kg/cm²))および130℃(ゲージ圧0.196MPa(2.0kg/cm²))にそれぞれ加熱した。この状態で30分間保持した後、80℃まで降温し、その後、蓋をあけて該試料フィルムの水分をぬぐい取った後、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で24時間調湿した。

(2) 破断強度の測定

上記の熱水処理(レトルト処理)を行なった試料フィルムについて上記のレトルト処理前の破断強度と同様の方法により破断強度を測定した。レトルト処理後の破断強度保持率は、熱水処理前の引張強度を100とした時の、前記熱水処理後の引張強度の割合(%)を算出した。

[0048] 6) デラミ発生の有無

下記の各参考例又は参考比較例に記載の方法によって得られた積層フィルムの片面をコロナ処理により、JIS-K 6768に準拠した濡れ試薬による濡れ力520μN(5

2dyne/cm)とし、このコロナ処理面にイソシアネート系のアンカーコート剤(東洋モートン(株)製「AD-900/AD-RT-10」)を固形分として $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、溶剤を蒸発させた後、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン未延伸フィルム(東レ合成フィルム(株)製、ZK-93)を積層し、複合フィルムを得た。

この複合フィルムを加圧型レトルト槽(平山製作所製、「超加速寿命試験装置PL-30AeRIII」)に入れ、複合フィルムが完全に水没するように水を入れ、蓋をした後、空気を抜いて 130°C (ゲージ圧 0.176MPa ($1.8\text{kg}/\text{cm}^2$))に加熱した。この状態で30分間保持した後、 80°C まで降温し、その後、蓋をあけて複合フィルムの水分を拭いとった後、積層フィルムとポリプロピレン未延伸フィルムとの層間剥離の有無を肉眼で観察した。

[0049] 実施例1

(a)層に相対粘度2.7のポリメタキシリレンアジパミド(芳香族ポリアミド(A):三菱瓦斯化学(株)製、「MX-ナイロン6007」)とポリアミドエラストマー(耐屈曲ピンホール性改良材:アトフィナ社製「PEBAX4033」)とを95:5の割合(重量)で混合した樹脂組成物、(b)層に相対粘度3.7のポリ- ϵ -カプロアミド(脂肪族ポリアミド(B):三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、「ノバミッド1022」)、および(c)層に芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)との割合(重量)が20:80で混合した樹脂組成物を、 $65\text{mm}\phi$ 押出機3台を使用して別々に熔融させ、さらに(b)層の前記脂肪族ポリアミド(B)及び(c)層の芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)の混合物についてはそれぞれ分配ブロックでほぼ半々に分割し、共押出Tダイ内で積層させて5層構造の積層フィルムとして押出し、 30°C のキャストロールに密着急冷し、外層が約 $32\text{ }\mu\text{m}$ の脂肪族ポリアミド(B)、中間層が約 $26\text{ }\mu\text{m}$ の芳香族ポリアミド(A)と脂肪族ポリアミド(B)とポリアミドエラストマーとの混合組成物、そして内層が約 $42\text{ }\mu\text{m}$ の芳香族ポリアミド(A)の各々よりなる未延伸積層フィルムを得た。

[0050] 得られた未延伸積層フィルムを 60°C の条件下でロール式延伸機にて縦方向に3倍延伸し、次いで、この縦延伸フィルムの端部をテンタークリップで保持し、テンターオープン内で 130°C の条件下で横方向に3.5倍に延伸した後、 205°C で6秒間の熱処理を行った。熱処理を行った後のフィルムは、クリップの把持部に相当する両端部

分はトリミングし、トリミング後の製品フィルム部分をロール状に巻き取り、外層の(b)層が約 $3\mu\text{m}$ 、中間層の(c)層が約 $2.5\mu\text{m}$ 、そして内層の(a)層が約 $4\mu\text{m}$ である、(b)/(c)/(a)/(c)/(b)なる5層構成で、全体の厚さが約 $15\mu\text{m}$ の二軸延伸積層フィルムを得た。該フィルムの評価結果を第1表に示す。

[0051] 実施例2〜8、比較例1〜3

実施例1において、層構成、各層の樹脂組成をそれぞれ後記の第1表に記載したように変更した以外は、同例に記載したと同様の方法で積層二軸延伸フィルムを得た。これらフィルムについての評価結果を第1表に示す。

[0052] 比較例4

市販の厚さ $15\mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロンフィルム(三菱樹脂(株)製、「サントニール」)を用い、酸素透過度を測定し、耐屈曲ピンホール性および透明度を評価した。その結果を第1表に示す。

[0053] [表1]

第1表—1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
層組成(重量%)						
(a)層						
MX-NY	95	95	95	95	97	97
PAE	5	5	5	5	3	
EVA						3
(b)層						
NY6	100	100	97	100	100	100
PAE			3			
(c)層						
NY6	80	90	85	83	85	85
MX-NY	20	10	15	14	15	15
PAE				3		
(c')層						
NY6		80				
MX-NY		20				
層構成	b/c/a/c/b	b/c/c'/a/c'/c/b	b/c/a/c/b	b/c/a/c/b	b/c/a/c/b	b/c/a/c/b
層厚み(μm)	3/2.5/4/2.3/3	2/2/1.5/4/1.5/2/2	3/2.5/4/2.5/3	3/2.5/4/2.5/3	4/1.5/4/1.5/4	3/2.5/4/2.5/3
フィルム評価						
酸素透過度 [$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)]	40	40	40	40	43	40
耐屈曲ピンホール性 (ピンホール数/497cm ²)	3	2	1	1	2	2
層間剥離強度(g/15mm)	220	220	220	200	200	200

[0054] [表2]

第1表-2

	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
層組成(重量%)						
(a)層						
MX-NY	95	94	97	97	97	
PAE		3	3	3	3	
アイソマー	5					
NY6		3				
(b)層						
NY6	100	100	100		100	
PAE						
(c)層						
NY6	85	85		80	60	
MX-NY	15	15		20	40	
層構成	b/c/a/c/b	b/c/a/c/b	b/a/b	c/a/c	b/c/a/c/b	b
層厚み(μm)	3/2.5/4/2.5/3	3/2.5/4/2.5/3	5.5/4/5.5	5.5/4/5.5	3/2.5/4/2.5/3	15
フィルム評価						
酸素透過度 [$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)]	40	40	40	37	37	150
耐屈曲ヒンホール性 (ヒンホール数/497cm ²)	2	2	1	7	12	1
層間剥離強度(g/15mm)	200	200	100	220	230	—

[0055] なお、第1表において用いた記号は以下の通りである。

MX-NY: 芳香族ポリアミド: ポリメタキシリレンアジパミド

(三菱瓦斯化学(株)製、「MX-ナイロン6007」)

NY6: 脂肪族ポリアミド: ポリ-ε-カプロアミド

(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、「ノバミッド1022」)

PAE: 耐屈曲ピンホール性改良材: ポリアミドエラストマー

(アトフィナ社製、「PEBAX4033SA01」)

アイオノマー: 耐屈曲ピンホール性改良材

(三井・デュポン ポリケミカル(株)製、「ハイミランH1652」)

EVA: 耐屈曲ピンホール性改良材

(日本ポリエチレン(株)製、「ノバテックEVA LV350」)

[0056] 参考例1

(b')層の原料として脂肪族ポリアミドであるナイロン-6(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、「ノバミッド1022」)99.9重量部と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であるN, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)(A)(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、「イルガノックス1098」)0.1重量部とをタンブラーでブレンドしたもの(NY6と記す)、(a)層の原料として芳香族ポリアミドであるポリメタキシリレンアジパド(MXD:三菱瓦斯化学(株)製、MX-ナイロン6007)、(c)層の原料としてNY6とMXDとの混合物(NY+MXD:NY6/MXDの重量比=85/15)を用い、(b')層、(a)層、(c)層の原料を65mmφ押出機3台を使用して別々に溶融させ、さらに(b')層および(c)層の原料を分配ブロック内で2つに分割し、共押出Tダイに導き、共押出Tダイ内で積層させて5層構造の積層フィルムとして押出し、30℃のキャストロールに密着急冷し、外層が約35μmのN, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)を含有したナイロン-6[(b')層]、最内層が約40μmのMXD[(a)層]、その中間層が約20μmのNY6とMXDとの混合層[(c)層]よりなる5層の未延伸積層フィルムを得た。

[0057] 得られた未延伸積層フィルムを50℃の条件下でロール式延伸機にて縦方向に3倍延伸し、ついでこの縦延伸フィルムの端部をテンタークリップで保持し、テンターオー

ブン内で90℃の条件下で横方向に3倍に延伸した後、200℃で6秒間の熱処理を行った。熱処理を行った後のフィルムは、クリップの把持部に相当する両端部分はトリミングし、トリミング後の製品フィルム部分をロール状に巻き取り、外層が約 $3.5\mu\text{m}$ 、中間層が約 $2\mu\text{m}$ 、そして最内層が約 $4\mu\text{m}$ である、(b')/(c)/(a)/(c)/(b')なる5層構成で、全体の厚さが約 $15\mu\text{m}$ の二軸延伸積層フィルムを製造した。

得られたフィルムについて、前記の方法によって酸素透過度、レトルト処理前後の破断強度を測定し、レトルト処理後の破断強度保持率を算出し、デラミ発生の有無を評価した。

その結果、酸素透過度が 40×10^{-15} モル/($\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)、レトルト処理前の破断強度が0.53N、レトルト処理後の破断強度の保持率は、120℃処理99%、130℃処理98%であり、デラミ発生は120℃処理および130℃処理で無かった。

この結果より、最外層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させたポリアミド系積層フィルムは、120℃および130℃での酸素を含む水蒸気の熱水処理を行っても、熱水処理前と同程度の破断強度を有し、また他のプラスチックフィルムとの複合フィルムにおいても層間剥離が起こらず、更にガスバリア性においても良好なフィルムであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明により、脂肪族ポリアミド層と芳香族ポリアミド層の層間剥離がなく、酸素ガスバリア性、耐屈曲ピンホール性、透明性、耐熱性及び強靱性などの諸物性に優れたポリアミド系積層フィルムが提供される。

本発明によるポリアミド系積層フィルムは、優れた酸素ガスバリア性に加え、優れた耐屈曲性、透明性、耐熱性及び強靱性等を兼ね備えているので、酸素ガスによる内容物の変質を嫌う食品、医薬品、および化学薬品等の包装資材として好適に用いることができる。

[0059] 本発明の少なくともいずれかのポリアミド層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させたポリアミド系積層フィルムは、優れた酸素ガスバリア性、酸素を含む水蒸気による高温熱水処理した後も、フィルムの引張強度が処理前と同じまたは同程度の強度を有し、また他のプラスチックフィルムとを接着剤を介して積層した複合フィル

ムにおいても、熱水処理による層間剥離が起こらず、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医療品、および薬品等の包装用フィルムに好適である。

また、積層フィルムの原料として製造工程で発生するスクラップを再生使用する場合、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドが混合され、それぞれもとの原料の酸素バリア性、耐屈曲性等を損ない、本来の機能が発揮できない積層フィルムになることがあるが、少なくともいずれかのポリアミド層にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有させたポリアミド系積層フィルムでは、スクラップを再生使用しても酸素バリア性、耐屈曲性等を維持できるので、フィルム製造工程で発生する耳トリム材等のスクラップを効率的に回収利用でき、工業的に有効活用することができる。

請求の範囲

- [1] (a)芳香族ポリアミド層、(b)脂肪族ポリアミド層、及び(c)芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとが重量比で5:95〜20:80である混合層を含み、(c)層が(a)層及び／又は(b)層に隣接する5層以上の積層構造を有すると共に、温度23℃、相対湿度50%の条件下でのゲルボーフレックステスターによる3000サイクル繰返し屈曲後のピンホール数が5個／497cm²以下であることを特徴とするポリアミド系積層フィルム。
- [2] (b)層／(c)層／(a)層の順に積層された層構造を含む請求項1に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [3] (b)層／(c)層／(a)層／(c)層／(b)層の順に積層された層を含む請求項2に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [4] 組成の異なる2層以上の(c)層を有する請求項1〜3のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。
- [5] 前記(a)層が、耐屈曲ピンホール性改良材を0.1〜10重量%含有する請求項1〜4のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。
- [6] 更に(c)層および／または(b)層が、耐屈曲ピンホール性改良材を0.1〜10重量%含有する請求項5に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [7] 少なくとも一軸方向に2〜8倍の延伸倍率で延伸されたものである請求項1〜6のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。
- [8] 縦横二軸方向に、それぞれ2.5〜5倍の延伸倍率で延伸されたものである請求項7に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [9] (a)層が、脂肪族ポリアミドを0〜5重量%含有する芳香族ポリアミド層である請求項1〜8のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。
- [10] (b)層が芳香族ポリアミドを0〜5重量%含有する脂肪族ポリアミド層である請求項1〜9のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。
- [11] 少なくともいずれかの層が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.01〜0.5重量%含有するポリアミド系樹脂層であって、前記ポリアミド系樹脂層の厚みが全体厚みの10%以上80%未満である請求項1〜10のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。

- [12] ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼンおよびペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群より選択された少なくとも1種の化合物である請求項11に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [13] ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミド系樹脂層が、ナイロン-6および／またはナイロン-66である請求項11または12に記載のポリアミド系積層フィルム。
- [14] (a)層、(b)層および(c)層以外に、(d)エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層を有する層構成である請求項1〜13のいずれかに記載のポリアミド系積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int .Cl⁷ B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int .Cl⁷ B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-64868 A (Mitsubishi Kasei Polytec Co.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Par. No. [0019]; examples (Family: none)	1-3,5-10 4,11-14
X Y	JP 5-193081 A (Mitsubishi Kasei Polytec Co.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	1-3,5-10 4,11-14
X Y	JP 5-492 A (Mitsubishi Kasei Polytec Co.), 08 January, 1993 (08.01.93), Claims; Par. No. [0024]; examples (Family: none)	1-3,5-10 4,11-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 April, 2005 (01.04.05)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001080

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-278202 A (Unitika Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; examples (Family: none)	1-3, 5-10 4, 11-14
X Y	JP 2001-62073 A (Unitika Ltd.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; examples (Family: none)	1-3, 5-10 4, 11-14
Y	WO 2000/3871 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 27 January, 2000 (27.01.00), Examples & US 6365248 B & EP 101824 A	4
Y	JP 8-156205 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 June, 1996 (18.06.96), Par. Nos. [0021] to [0026] (Family: none)	11-13
Y	JP 2002-172742 A (Unitika Ltd.), 18 June, 2002 (18.06.02), Prior Art (Family: none)	14
A	JP 9-504748 A (ALLIEDSIGNAL INC.), 13 May, 1997 (13.05.97), All references & WO 95/7180 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 32 B 27/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 32 B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5-64868 A (三菱化成ポリテック株式会社)、	1-3、
Y	1993.03.19、特許請求の範囲、0019、実施例 (フアミリーなし)	5-10 4、 11-14
X	J P 5-193081 A (三菱化成ポリテック株式会社)、	1-3、
Y	1993.08.03、特許請求の範囲、0016、実施例 (フアミリーなし)	5-10 4、 11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4 S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-492 A (三菱化成ポリテック株式会社)、 1993. 01. 08、特許請求の範囲、0024、実施例 (ファミリーなし)	1-3、
Y		5-10 4、 11-14
X	JP 10-278202 A (ユニチカ株式会社)、 1998. 10. 20、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3、
Y		5-10 4、 11-14
X	JP 2001-62973 A (ユニチカ株式会社)、 2001. 03. 13、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3、
Y		5-10 4、 11-14
Y	WO 2000/3871 A (出光石油化学株式会社)、 2000. 01. 27、実施例 & US 6365248 B & EP 1018424 A	4
Y	JP 8-156205 A (三菱化学株式会社)、 1996. 06. 18、0021-0026 (ファミリーなし)	11-13
Y	JP 2002-172742 A (ユニチカ株式会社)、 2002. 06. 18、従来技術 (ファミリーなし)	14
A	JP 9-504748 A (アライドシグナル・インコーポレ ーテッド)、1997. 05. 13、全文献 & WO 95/7180 A	1-14